

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-214162

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl.

C09K 11/64

C03C 3/11

C09K 11/00

H01L 33/00

(21)Application number : 2000-030280

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 02.02.2000

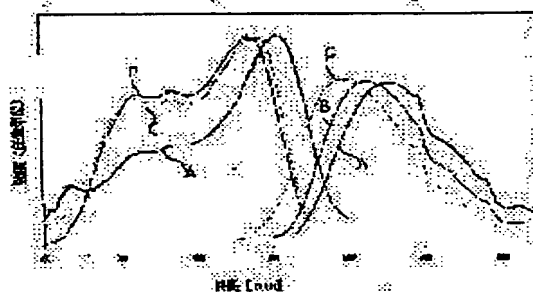
(72)Inventor : UEDA KYOTA  
ENDO TADASHI  
KOMATSU MASAKAZU

## (54) PHOSPHOR COMPRISING OXYNITRIDE GLASS AS MATRIX MATERIAL

### (57)Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a phosphor suitable for a visible illuminant, including a white LED phosphor which uses blue LED as an illuminant, and conventionally, an oxide series phosphor has generally over 400 nm and greatly decreases excitation spectrum intensity, and in white LED coated an InGaN series blue LED(light emission diode) ship with a YAG series fluophor, an excitation peak of the fluophor does not effectively lap on a light emission peak of the blue LED and locates in a short wavelength side, resultingly, in a white LED manufacture with high luminance, the phosphor has not good excitation efficiency.

**SOLUTION:** The phosphor comprising an oxynitride glass matrix comprises  $\text{CaCO}_3$  of 20-50 mol% (in terms of  $\text{CaO}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of 0-30 mol%,  $\text{SiO}_2$  of 25-60 mol%,  $\text{AlN}$  of 5-50 mol%, and a rare earth oxide or a transition metallic oxide of 0.1-20 mol% (the sum of the five components is 100 mol%). A content of nitrogen is  $\leq 15\%$ . Another rare earth element ion of 0.1-10 mol% (in terms of an oxide) may be contained on fluorescent glass as a coactivating agent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3763719

[Date of registration]

27.01.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-214162

(P2001-214162A)

(43) 公開日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

C 0 9 K 11/64

C Q H

C 0 9 K 11/64

C Q H

4 G 0 6 2

C 0 3 C 3/11

C 0 3 C 3/11

4 H 0 0 1

C 0 9 K 11/00

C 0 9 K 11/00

D

5 F 0 4 1

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2000-30280(P2000-30280)

(22) 出願日

平成12年2月2日(2000.2.2)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 上田 恭太

宮城県仙台市太白区向山1-14-7 穂山荘  
101

(72) 発明者 遠藤 忠

宮城県岩沼市相の原3-2-23

(72) 発明者 小松 正和

宮城県仙台市太白区八木山香澄町20-15コ  
ーポ山里奈203

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

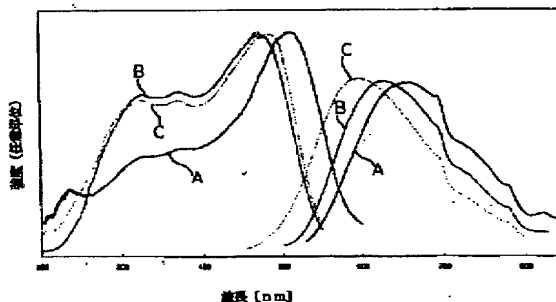
(54) 【発明の名称】 オキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体

(57) 【要約】

(修正有)

【課題】 酸化物系蛍光体は一般に波長400nm超で励起スペクトル強度が著しく減少し、InGaN系青色LED(発光ダイオード)チップにYAG系蛍光体を塗布した白色LEDでは蛍光体の励起ピークが青色LEDの発光ピークと効率よく重ならず短波長側に位置するので、高輝度白色LED作製に励起効率のよい蛍光体ではなかった。青色LEDを光源とする白色LEDの蛍光体をはじめ可視光光源に適する蛍光体を提供する。

【構成】  $\text{CaCO}_3$  (CaO換算): 20~50モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0~30モル%、 $\text{SiO}_2$ : 25~60モル%、 $\text{AlN}$ : 5~50モル%、希土類酸化物または遷移金属酸化物: 0.1~20モル%(5成分計100モル%)となるオキシナイトライドガラス母体の蛍光体。窒素含有量は15wt%以下とする。他の希土類元素イオン0.1~10モル%(酸化物換算)を蛍光ガラス中に共賦活剤として含んでもよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モル%表示で、 $\text{CaCO}_3$ を $\text{CaO}$ に換算して：20～50モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：0～30モル%、 $\text{SiO}_2$ ：25～60モル%、 $\text{AlN}$ ：5～50モル%、希土類酸化物または遷移金属酸化物：0.1～20モル%で、5成分の合計が100モル%となるオキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体。

【請求項2】 窒素含有量が15wt%以下であることを特徴とする請求項1記載のオキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体。

【請求項3】 請求項1記載の希土類酸化物イオンの他に増感剤となる他の希土類元素イオンを希土類酸化物として蛍光ガラス中に0.1～10モル%の含有量で共賦活剤として含むことを特徴とする請求項1記載のオキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体。

【請求項4】  $\text{InGaN}$ 系青色発光ダイオードを光源とし、請求項1乃至3のいずれか一つに記載された蛍光体を用いたことを特徴とする白色発光ダイオード。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光体、特に青色発光ダイオード（青色LED）を光源とする白色発光ダイオード（白色LED）の蛍光体として有用な蛍光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】希土類元素を使用した粉末や薄膜状の酸化物蛍光体は従来から広く知られてきたが、一方で、非酸化物に希土類元素を賦活した蛍光体の研究例は少なく、例えば、窒化物やオキシ窒化物については、 $\beta$ サイアロン構造などの $\text{Si-O-N}$ 系のオキシ窒化物結晶（特開昭60-206889号公報、J.W.H.van Krevel et al [Long wavelength  $\text{Ce}^{3+}$  emission in Y-Si-O-N materials], Journal of Alloys and Compounds 268 (1998) 272-277）などが開示されているにすぎない。

【0003】また、結晶性の粉末や薄膜ではなく、ガラス状態にある蛍光体としては発光中心である $\text{Eu}_2\text{O}_3$ や $\text{Tb}_2\text{O}_3$ を比較的多量に含有するフッ燐酸塩蛍光ガラス（特開平8-133780号公報）や酸化物蛍光ガラス（特開平10-167755号公報）が知られている。

【0004】従来、照明機器産業・ディスプレイ産業の①防災照明など信頼性を要求される分野、②車載照明や液晶バックライトなど小型・軽量が好まれる分野、③駅の行き先案内板など視認性を必要とする分野で白色LEDが使用されている。白色LEDの発光色は光の混色に関する原理によって得られるものであり、蛍光体に吸収された青色光は励起源としても働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

【0005】白色LEDに適する蛍光体として、特に、

$(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ の組成式で表されるYAG系酸化物母体格子中にCeをドープした蛍光体が知られている。この蛍光体は従来から発光源の $\text{InGaN}$ 系青色LEDチップ表面に薄くコーティングして用いられている。

【0006】しかし、白色LEDの光源として利用される $\text{InGaN}$ 系青色LEDの示す発光ピークは465～520nmで、YAG系蛍光体を励起することができる波長範囲より長波長側に位置する。

## 10 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来の酸化物系蛍光体は、波長400nmを超えると励起スペクトル強度が著しく減少するものが一般的である。このため、 $\text{InGaN}$ 系青色LEDチップにYAG系蛍光体を塗布して作られる白色LED（白色発光ダイオード）では、蛍光体の励起ピークが青色LEDの発光ピークと効率よく重ならず、より短波長側に位置することから、高輝度の白色LEDを作製するのに必ずしも励起効率がよい蛍光体ではなかった。

## 20 【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は、酸素（-2価）の一部を窒素（-3価）に置き換え、結合のイオン性や共有性の割合が変われば励起・発光波長が自在に変化するとに着想に至り、全体の電荷を中性にバランスさせたガラス系においてアルカリ土類（+2価）と発光中心イオンとを加えて本発明を完成させた。こうした発想は新規であり、可視・紫外光領域の広い波長範囲（ $\leq 550\text{nm}$ ）に励起スペクトルをもったオキシ窒化物ガラスの作製は例がない。すなわち、本発明の蛍光体は、オキシ窒化物ガラスを母体材料として用い、母体材料の $\text{Ca}^{2+}$ イオンの一部を発光中心となる $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ などの希土類イオンまたは $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ などの遷移金属イオンで置換して合成したものである。

【0009】本発明は、モル%表示で、 $\text{CaCO}_3$ を $\text{CaO}$ に換算して：20～50モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：0～30モル%、 $\text{SiO}_2$ ：25～60モル%、 $\text{AlN}$ ：5～50モル%、希土類酸化物または遷移金属酸化物：0.1～20モル%で、5成分の合計が100モル%となるオキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体である。

【0010】また、本発明は、窒素含有量が15wt%以下であることを特徴とする上記のオキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体である。

【0011】また、本発明は、前記の希土類酸化物イオンの他に増感剤となる他の希土類元素イオンを希土類酸化物として蛍光ガラス中に0.1～10モル%の範囲の含有量で共賦活剤として含むことを特徴とする上記のオキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体である。

【0012】さらに、本発明は、 $\text{InGaN}$ 系青色LEDを光源とする上記の蛍光体を用いた白色LEDであ

る。

【0013】本発明の蛍光体の成分の $\text{CaCO}_3$ は、 $\text{CaO}$ の原料であり、ガラス化範囲を広げるだけでなく、蛍光ガラス中に発光中心となる希土類イオンまたは遷移金属イオンを多量に、かつ、安定に含有させることができる。20～30モル%の範囲がより好ましい。なお、 $\text{Ca}^{2+}$  サイトにある $\text{Ca}^{2+}$  イオンを $\text{Sr}^{2+}$  や $\text{Ba}^{2+}$  イオンに容易に置き換えることによって発光中心イオンとなる希土類酸化物または遷移金属酸化物の含有量を上記のとおり0.1～20モル%の範囲内で自在に制御することが可能になる。

【0014】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、窒素含有量を変化させるために用いる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が40～10モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0～20モル%の範囲がより好ましい。 $\text{SiO}_2$ は、ガラス形成成分の一つであり、 $\text{CaO}$ と組み合わせることによりガラス融液の熔融温度を低下させる。30～40モル%の範囲がより好ましい。

【0015】希土類酸化物または遷移金属酸化物は、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ などの希土類イオンまたは $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ などの遷移金属イオンをガラス中にドーピングする原料であり、ガラス組成限界である20モル%以下の範囲において賦活し、発光中心の濃度消光が認められない0.5～10モル%の賦活量において強い発光強度を有する。

【0016】オキシ窒化物ガラスは、酸素の一部を窒素に置換したものであり、窒素の導入によってガラス網目構造の化学結合が強化され、ガラス転移温度、軟化温度などの熱的性質の他、機械的な性質や化学的な性質が著しく向上する（例えば、特公平7-37333号公報）ことが知られている。

【0017】本発明の蛍光体は、ガラス中の窒素含有量は、15wt%以下のガラス組成範囲において窒素含有量を制御して発光スペクトルのピーク位置を移動させることができ、さらにオキシ窒化物ガラス蛍光体の励起スペクトル中のピーク波長を紫外から緑の範囲で調整できる。この発光ピーク波長の移動はゆるやかに黄から赤に変化するため、窒素含有量を変化させることにより蛍光体の多色化が容易に図れる。より好ましい窒素含有量は、4～7wt%である。

【0018】オキシ窒化物ガラスを製造する代表的な方法としては二つの方法があり、一つは窒素源に窒化物を用いて熔融する方法であり、他の方法としてはゾルゲル法などで作製した多孔質ガラスをアンモニアガスで窒化させる方法がある。

【0019】前者の方法は熔融時の高温で窒化物が分解するので、窒素含有量を10wt%以上にすることは非常に難しいが、例えば、10気圧の窒素加圧下でこれらのガラスを合成することにより、比較的多量の窒素を含むオキシ窒化物ガラスが得られる。このようなオキシ窒化物ガラスは、機械的強度や化学的安定性にさらに優れ

る

【0020】蛍光ガラス中には、基本的に一種類の発光中心しか含まない。ただし、二種類の希土類元素が蛍光ガラスに含まれる場合は有り得る。この二種類を同時に蛍光ガラスにドーピングする効果として二つ挙げることができる。一つは、増感作用、もう一つは、キャリアのトラップ準位を新たに形成し、長残光性の発現および改善やサーモルミネッセンスを改善させるというものである。増感作用が観察される組み合わせとして、一般的に、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンに対して $\text{Tb}^{3+}$  イオン、 $\text{Tb}^{3+}$  イオンに対して $\text{Ce}^{3+}$  イオンが挙げられる。

【0021】 $\text{Eu}^{2+}$ （あるいは $\text{Ce}^{3+}$ ）イオンのほかに他の希土類元素イオン（ $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、または $\text{Sm}^{3+}$ イオンなど）を増感剤とするために、これら希土類酸化物を蛍光ガラス中に0.1～10モル%の含有量で共賦活剤として含ませることができる。

【0022】オキシ窒化物ガラスとしては、 $\text{Si-O-N}$ 、 $\text{Mg-Si-O-N}$ 、 $\text{Al-Si-O-N}$ 、 $\text{Nd-Al-Si-O-N}$ 、 $\text{Y-Al-Si-O-N}$ 、 $\text{Ca-Al-Si-O-N}$ 、 $\text{Mg-Al-Si-O-N}$ 、 $\text{Na-Si-O-N}$ 、 $\text{Na-Ca-Si-O-N}$ 、 $\text{Li-Ca-Al-Si-O-N}$ 、 $\text{Na-B-Si-O-N}$ 、 $\text{Na-Ba-B-Al-Si-O-N}$ 、 $\text{Ba-Al-Si-O-N}$ 、 $\text{Na-B-O-N}$ 、 $\text{Li-P-O-N}$ 、 $\text{Na-a-P-O-N}$ などの系が知られている

【0023】これらの系の中で、本発明の母材となる系は、 $\text{Ca-Al-Si-O-N}$ 系オキシ窒化物ガラス（作花らが1983年に作製したもの。[Journal of Non-Crystalline Solids 56(1983)147-152]）に相当する組成を有する。

【0024】この $\text{Ca-Al-Si-O-N}$ 系オキシ窒化物ガラスの窒素含有量は、約5.5wt%と報告されており、本発明の蛍光体の母材ガラスとしてこのオキシ窒化物ガラスの組成を用いることができる。

【0025】本発明の $\text{Ca-Al-Si-O-N}$ 系オキシ窒化物ガラス蛍光体の製造方法は上述の従来公知の方法を用いることができるが、その場合、希土類酸化物を原料として用い、他の原料と混合し、これを出発原料として窒素雰囲気において加熱熔融して蛍光ガラスを合成する。

【0026】例えば、希土類酸化物、金属酸化物 $\text{CaO}$ （← $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ ）に $\text{Al}_2\text{O}_3$ を加え、高温、例えば1700℃程度で融解して合成することができる。この際に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の割合を変えることによって、ガラスにおける窒素含有量を変化させることができる。

【0027】以下に、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンをドーピングした $\text{Ca-Al-Si-O-N}$ 系オキシ窒化物ガラスにおける窒素含有量と励起・発光スペクトルとの関係を詳しく説明する。試料の調製は下記の原料組成を用いて行った。原料

10

20

30

40

50

粉末を以下の試料A、B、Cの各組成で混合し、この混合試料粉末を炉材との反応を避けるためにモリブデン箔に包み、高周波炉を用いて、窒素雰囲気下、1700℃において2時間、加熱溶解し、さらに急冷して蛍光ガラスを得た。

【0028】(試料A)

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{AlN} : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 24.0 : 3.3 : 33.4 : 33.3 : 6.0$

(N:5wt%)

(試料B)

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{AlN} : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 26.2 : 9.1 : 36.4 : 21.8 : 6.5$

(N:3wt%)

(試料C)

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{AlN} : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 27.7 : 15.4 : 38.5 : 11.5 : 6.9$

(N:2wt%)

【0029】図1に、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンをドーブしたCa-Al-Si-O-N系オキシ窒化物ガラスの励起・蛍光スペクトルを示す。蛍光ガラスの窒素含有量は、試料Aから試料Cになるにしたがい減少する。これらの蛍光体の励起スペクトル強度は、400nmから急に増加し、500nm辺りに最大値を持つ。一方、発光スペクトルのピークは、600nm辺り(赤色)となった。発光スペクトルの位置は、ガラス中の窒素含有量が減少すると短波長側にシフトした。このように、窒素含有量をコントロールすることにより、蛍光体の多色化が可能である。試料Aは、約5wt%の窒素含有量を有し、試料Bは、約3wt%の窒素含有量を有し、試料Cは、約2wt%の窒素含有量を有する。

【0030】図1の励起スペクトルには二つのピークを有する。250~350nmのピークはEu-Oの電荷移動吸収帯に、一方、450~550nmのピークはEu-Nの電荷移動吸収帯にそれぞれ帰属される。したがって、蛍光ガラス中の窒素含有量が減少すれば450~550nmのEu-Oの電荷移動吸収帯ピークが減少する。

【0031】本発明のオキシ窒化物ガラス蛍光体は、InGa系青色LEDを励起光(450~550nm)とする場合、窒素含有量が大きいほどよいと言える。試料Aと試料Bとを比較すると、窒素含有量の増加に伴いEu-Nの電荷移動吸収帯のピークは長波長側に移動することが分かる。よって、窒素含有量を僅かに変化させることにより、各種の青色LEDの励起光の波長に一致させることができる。

【0032】試料Aから試料Cに窒素含有量を減少させると、680nmから580nmへと発光ピークが連続的に移動する。励起スペクトルのピーク位置を材料設計に取り入れないとすると、窒素含有量をコントロールすることで580~680nmまでの発光を有する蛍光ガ

ラスを得ることができる。

【0033】以上の結果より、窒素含有量は、4~7wt%がよく、この範囲において窒素含有量を変化させることにより必要に応じた励起・発光スペクトルを持つ蛍光ガラスを合成することができる。

【0034】

【実施例】実施例1

$\text{Eu}^{2+}$ イオンをドーブした実施例

原料粉末を以下の組成で混合し、この混合試料粉末をモリブデン箔に包み、高周波加熱炉を用いて、窒素雰囲気下、1700℃において2時間、加熱溶解し、さらに急冷して蛍光ガラスを得た。

【0035】(試料A)

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{AlN} : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 28.2 : 3.1 : 31.4 : 31.3 : 6.0$

(N:5wt%) (Eu:12.0%)

(試料B)

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{AlN} : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 28.6 : 3.1 : 31.9 : 31.8 : 4.6$

(N:5wt%) (Eu:9.2%)

(試料C)

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{AlN} : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 29.1 : 3.2 : 32.3 : 32.3 : 3.1$

(N:5wt%) (Eu:6.2%)

(試料D)

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{AlN} : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 29.4 : 3.2 : 32.7 : 32.6 : 2.1$

(N:5wt%) (Eu:4.2%)

【0036】図2に、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンのドーブ量の異なるCa-Al-Si-O-N系オキシ窒化物ガラスの励起・発光スペクトルを示す。励起・発光スペクトルの形状は、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンのドーブ量に関係なく同じである。ただし、励起・発光ピークがDからAへと蛍光ガラス中の $\text{Eu}^{2+}$ イオンの量が増加するとともに長波長側に移動する。

【0037】実施例2

$\text{Ce}^{3+}$ イオンをドーブした実施例

原料粉末を以下の組成で混合し、この混合試料粉末をモリブデン箔に包み、高周波炉を用いて、窒素雰囲気下、1700℃において2時間、加熱溶解し、さらに急冷して蛍光ガラスを得た。

【0038】(試料A)

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{AlN} : \text{CeO}_2 = 28.3 : 3.3 : 33.8 : 33.6 : 1.0$

(N:5wt%) (Ce:1.0%)

(試料B)

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{AlN} : \text{CeO}_2 = 29.5 : 3.3 : 33.4 : 33.3 : 0.5$

(N:5wt%) (Ce:0.5%)

【0039】図3に、 $\text{Ce}^{3+}$ イオンをドーブしたCa-

Al-Si-O-N系オキシ窒化物の励起・発光スペクトルを示す。励起スペクトルは、 $Ce^{3+}$  イオンのドーパ量の変化に伴いその形状を大きく変化させたが、発光スペクトルはあまり変わりなく、400~450 nmの範囲に最大値を持つブロードなピークを示している。 $Ce^{3+}$  イオンのドーパ量が少ない試料Bの励起スペクトルは、二つのピークを有し、200~330 nmのピークが $Ce^{3+}-O$ 、330~400 nmのピークが $Ce^{3+}-N$ の電荷移動吸収帯にそれぞれ帰属される。この蛍光ガラスは、いずれも励起光である紫外線照射を止めた後でも発光し続ける長残光性を有している。

#### 【0040】実施例3

$Cr^{3+}$  をドーパした実施例

原料粉末を以下の組成で混合し、この混合試料粉末をモリブデン溶に包み、高周波加熱炉を用いて、窒素雰囲気下、1700℃において2時間、加熱熔融し、さらに急冷して蛍光ガラスを得た。なお、 $Cr^{3+}$  を賦活した蛍光ガラスについて、得られた試料の均一性をそれぞれ検討するためにそれぞれ二種類作製した。

#### 【0041】(試料A)

$CaCO_3 : Al_2O_3 : SiO_2 : AlN : Cr_2O_3 = 28.3 : 3.3 : 33.8 : 33.6 : 1.0$   
(N:5wt%) (Cr:2.0%)

#### (試料B)

$CaCO_3 : Al_2O_3 : SiO_2 : AlN : Cr_2O_3 = 28.3 : 3.3 : 33.8 : 33.6 : 1.0$   
(N:5wt%) (Cr:2.0%)

【0042】図4に、 $Cr^{3+}$  イオンをドーパしたCa-Al-Si-O-N系オキシ窒化物ガラスの励起・発光スペクトルを示す。図4において、同じバッチから採取した $Cr^{3+}$  をドーパしたオキシ窒化物ガラスは、二種類の試料(AとB)が確認された。試料Aの励起スペクトルは470 nmの発光をモニターしながら測定した結果である。その発光スペクトルは、270 nmを励起光として測定したものである。

【0043】一方、試料Bの励起スペクトル1は、440 nmの発光をモニターしながら測定したものである。また、Bの発光スペクトル1は、255 nmを励起光として測定したもので、また、Bの発光スペクトル2は、335 nmを励起光として測定したものである。

【0044】試料Aの励起・発光スペクトルは試料Bの両スペクトルと異なっているが、よく観察すると、それぞれの励起スペクトルには2つのピークがある。また、発光スペクトルのブロードなピークは350~600 nmに同様に存在することを考慮すれば両試料は類似している。なお、励起スペクトルの255 nmのピークは、蛍光ガラスが有する母体材料の吸収、335 nmのピークは、 $Cr^{3+}$  イオン自身の吸収としてそれぞれ帰属され

る。

#### 【0045】実施例4

$Mn^{2+}$  をドーパした実施例

原料粉末を以下の組成で混合し、この混合試料粉末をモリブデン溶に包み、高周波加熱炉を用いて、窒素雰囲気下、1700℃において2時間、加熱熔融し、さらに急冷して蛍光ガラスを得た。なお、 $Mn^{2+}$  を賦活した蛍光ガラスについて、得られた試料の均一性をそれぞれ検討するためにそれぞれ二種類作製した。

#### 【0046】(試料A)

$CaCO_3 : Al_2O_3 : SiO_2 : AlN : MnCO_3 = 29.9 : 2.8 : 33.2 : 33.1 : 1.0$   
(N:5wt%) (Mn:1.0%)

#### (試料B)

$CaCO_3 : Al_2O_3 : SiO_2 : AlN : MnCO_3 = 29.9 : 2.8 : 33.2 : 33.1 : 1.0$   
(N:5wt%) (Mn:1.0%)

【0047】図5に、 $Mn^{2+}$  イオンをドーパしたCa-Al-Si-O-N系オキシ窒化物ガラスの励起・発光スペクトルを示す。図5における試料Aと試料Bの励起・発光スペクトルの比較から、 $Mn^{2+}$  をドーパしたオキシ窒化物ガラスは、均一である。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明の蛍光体は、励起スペクトルの位置が酸化物ガラスと比較して長波長側に著しく移動し、吸収ピークが青色LEDの発光ピーク近辺(450~520 nm)で最大となり、さらに、ピーク幅も大きくなるため、InGaN系青色LEDを励起光源にした場合、この蛍光体と組み合わせると効率よく励起され、より明るい白色LEDが実現できる。また、ガラスはオキシ窒化物のような結晶とは異なり、構造がルーズな分、反応条件さえ満たすことができれば、オキシ窒化物ガラス中のOとNの比を自由に変えることができ、N含有量の変化による蛍光体の多色化が容易に図れる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のEuをドーパしたオキシ窒化物ガラスのN含有量依存性を示す励起・発光スペクトルのグラフである。

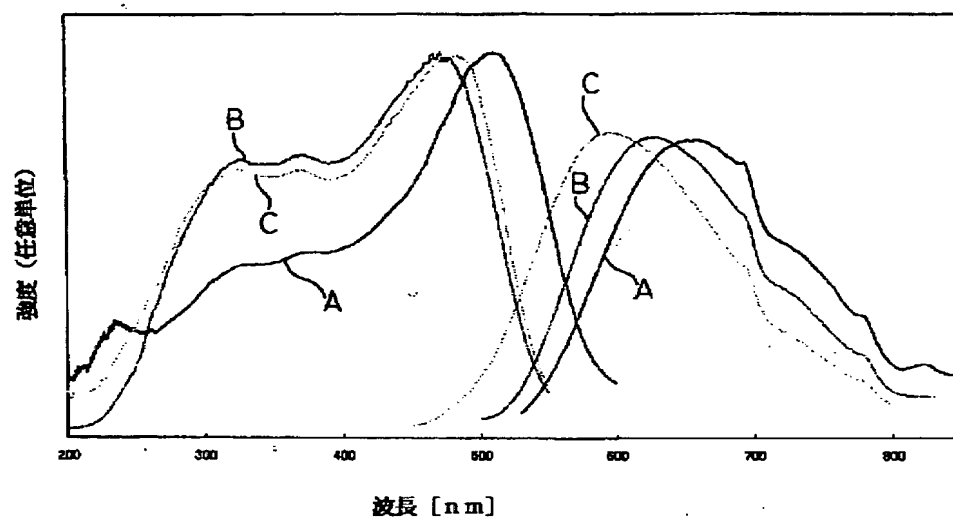
【図2】図2は、本発明のEuをドーパしたオキシ窒化物ガラスのEu量依存性を示す励起・発光スペクトルのグラフである。

【図3】図3は、本発明のCeをドーパしたオキシ窒化物ガラスの励起・発光スペクトルのグラフである。

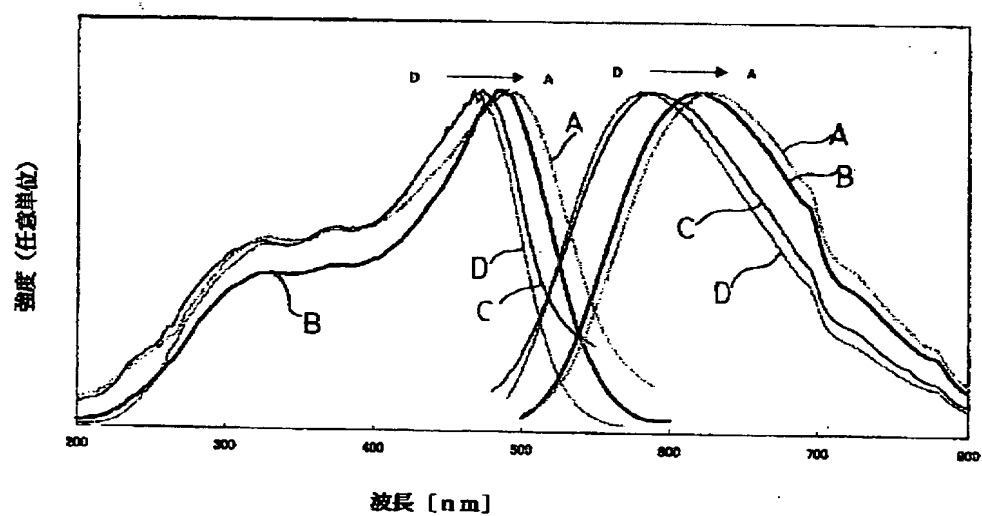
【図4】図4は、本発明のCrをドーパしたオキシ窒化物ガラスの励起・発光スペクトルのグラフである。

【図5】図5は、本発明のMnをドーパしたオキシ窒化物ガラスの励起・発光スペクトルのグラフである。

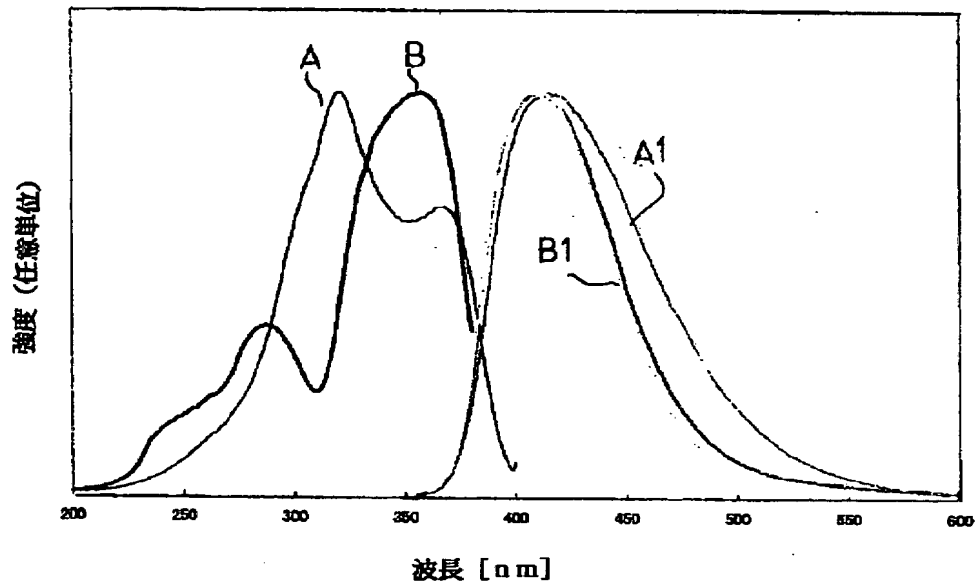
【図1】



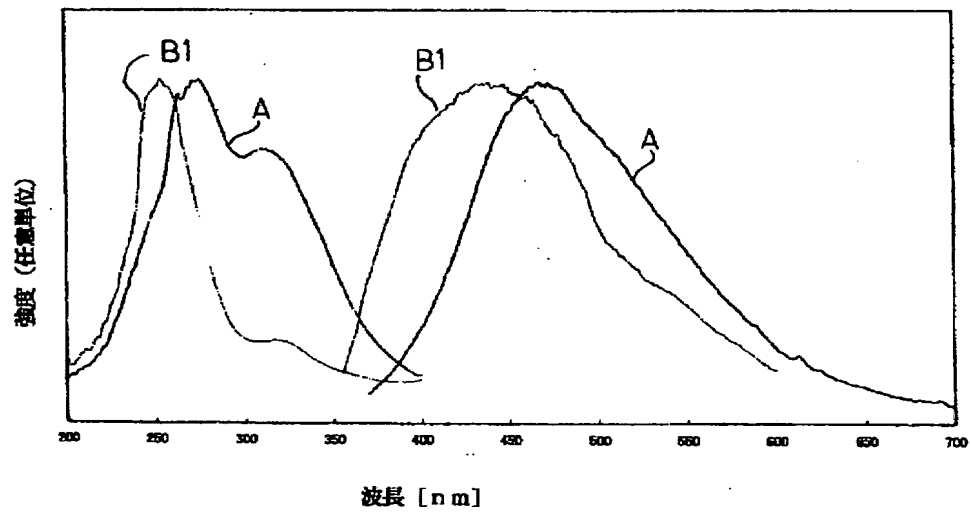
【図2】



【図3】

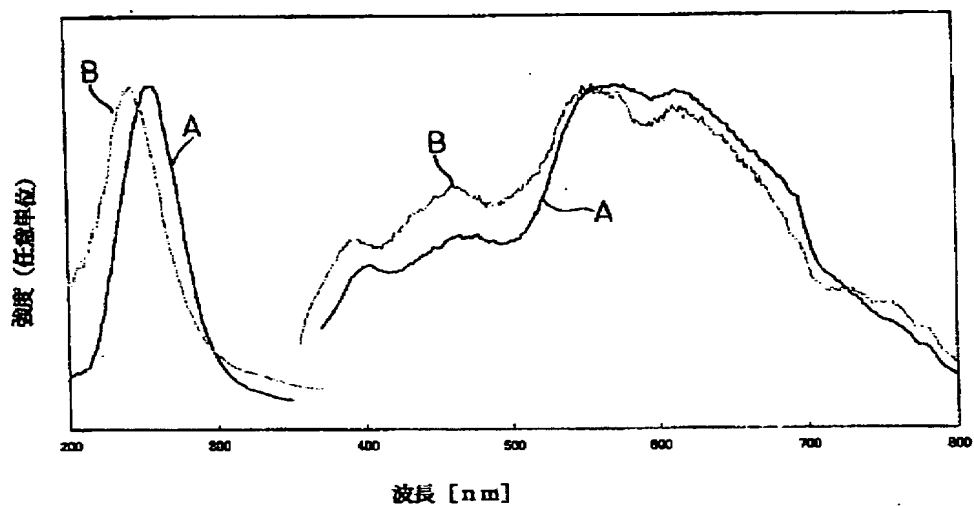


【図4】





【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA04 BB01 BB20 CC04 CC10  
 DA04 DA05 DA06 DB01 DB02  
 DB03 DB04 DC01 DD01 DE01  
 DF01 EA01 EB01 EC01 ED01  
 EE04 EE05 EF01 EG01 FA01  
 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01  
 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01  
 FL02 FL03 FL04 GA01 GB01  
 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03  
 HH05 HH07 HH08 HH09 HH10  
 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20  
 JJ01 JJ02 JJ03 JJ05 JJ07  
 JJ10 KK01 KK03 KK04 KK05  
 KK07 KK10 MM12 NN21  
 4H001 XA07 XA08 XA13 XA14 XA20  
 XA31 XA49 YA00 YA21 YA24  
 YA39 YA58 YA63  
 5F041 AA11 CA40 EE25